

CH₃-X-X-CH₃ (X=O, S, Se, Te) の Raman, IR および 構造

浜 田 圭之助, 森 下 浩 史

(昭和50年10月31日受理)

The Raman, IR and Structures of CH₃-X-X-CH₃ (X=O, S, Se, Te)

Keinosuke HAMADA and Hirofumi MORISHITA

Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852

(Received October 31, 1975)

Abstract

The Raman spectra and polarization data of CH₃-X-X-CH₃ (X=O, S, Se, Te) in the liquid state have been recorded, together with infrared spectra. The fundamental vibrations have been assigned on the basis of *D*_{3d} symmetry.

1. 序 論

CH₃-X-X-CH₃ タイプ分子および関連分子は *C*₂ あるいは *C*_{2v} 対称を持つと報告されている^{1~6)}。しかしながら測定したスペクトル*¹⁾ は非常に簡単で、ラマン・赤外の交互禁制が成立しているし、*D*_{3d} 対称を持つ構造関連物質のスペクトルに非常に良く似ている^{7~10)}。また上記論文^{1~6)} のあるものは偏光ラマン測定を行っていないし、帰属の理由の適切でないものもある。そこで著者は偏光ラマン、赤外の回転-振動スペクトルの測定を含めて再研究を行った。

2. 実 験

CH₃-S-S-CH₃ は市販品を購入し、CH₃-O-O-CH₃、CH₃-Se-Se-CH₃ および CH₃-Te-Te-CH₃ は文献^{11~13)} に従って合成した。すべての化合物は蒸留により精製した。

ラマンスペクトルは JEOL JRS-S1B 分光光度計 (Ar⁺, 4880 Å; He-Ne, 6328 Å*²⁾) を使用した。CH₃-Te-Te-CH₃ は暗赤色であるので長波長のレーザー光を必要とした*²⁾。回転-振動スペクトルを測定するために、赤外スペクトルは気態で測定した*¹⁾。ただし低蒸気圧化合物

*1) CH₃-O-O-CH₃ 以外はガスおよび液態の赤外吸収を測定した。両者の差異は僅少であった。

*2) CH₃-Te-Te-CH₃ の色は暗赤色であるので He-Ne(6328 Å) レーザーを使用した。それでもなお、ラマン測定は充分に行なうことができなかった。

物の $\text{CH}_3\text{-Se-Se-CH}_3^{*3)}$, $\text{CH}_3\text{-Te-Te-CH}_3^{*4)}$ は気態測定はできなかったが, 文献^{5,6)} からスペクトルを引用した。赤外測定には Shimadzu IR-450型分光光度計を使用した。光路 10cm の KRS-5 窓のセルを使用した。

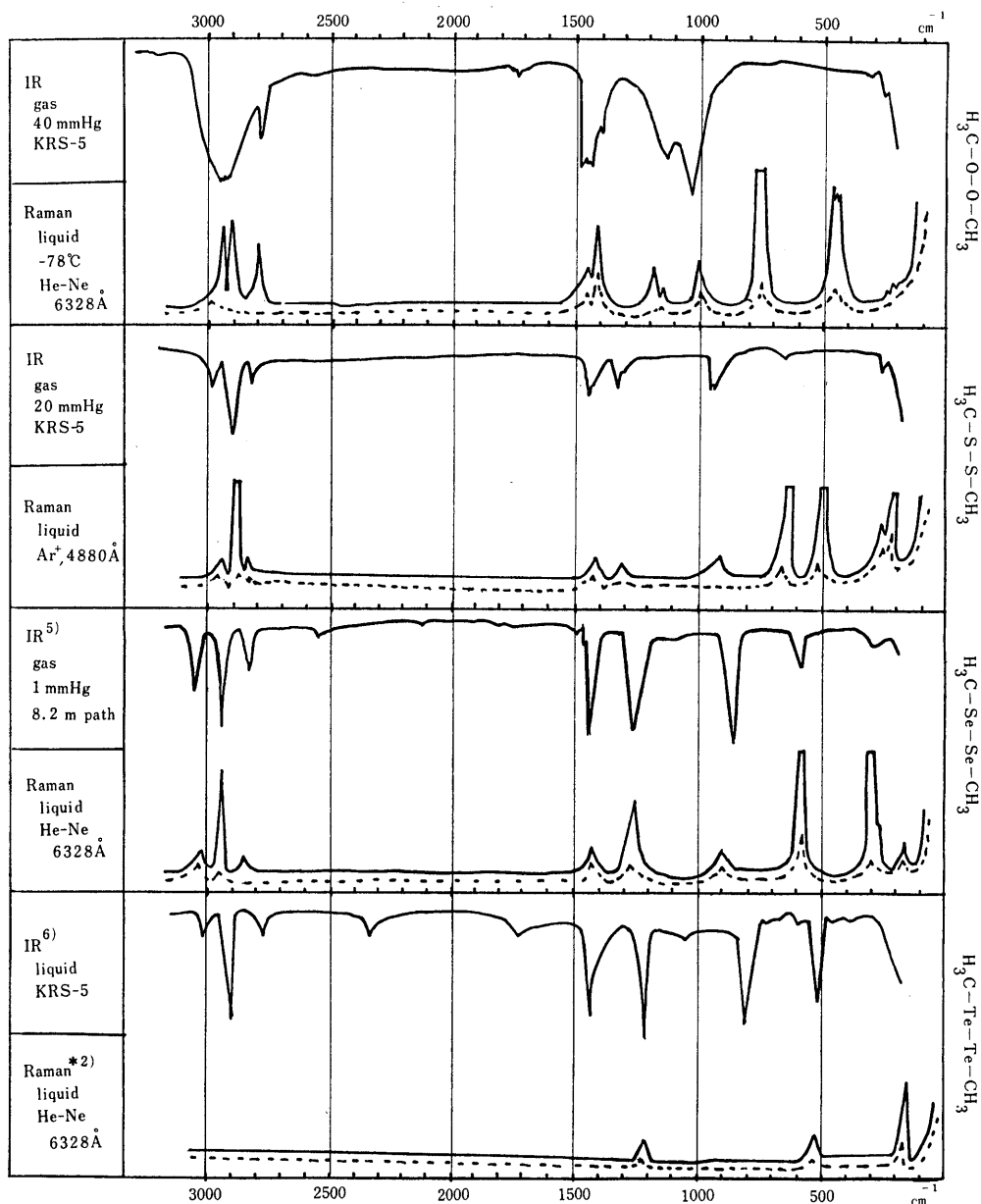


Fig.1 Raman and infrared spectra of $\text{H}_3\text{C-X-X-CH}_3$ (X=O, S, Se, Te)

*2) Appears in the text.

*3) 文献⁵⁾の赤外スペクトルは長光路セル(8.2m)を使用して気態で測定している。

*4) 文献⁶⁾は $\text{CH}_3\text{-Te-Te-CH}_3$ の赤外スペクトルを示している唯一のものである。そのスペクトルは著者の得たスペクトルと同じで、本分子に対して D_{3d} を支持していると思われる。

3. 結果および考察

このタイプ分子の可能な構造およびその既約表現を示す。

$$D_{3d} : 4A_{1g}(R, p) + 1A_{1u}(\text{inac.}) + 3A_{2u}(\text{IR}) + 4E_g(R) + 4E_u(\text{IR})$$

$$D_{3h} : 4A_1'(R, p) + 1A_1''(\text{inac.}) + 3A_2'(\text{IR}) + 4E'(R) + 4E'(R; \text{IR})$$

$$C_{2h} : 8A_g(R, p) + 7A_u(\text{IR}) + 5B_g(R) + 4B_u(\text{IR})$$

$$C_{2v} : 8A_1(R, p; \text{IR}) + 5A_2(R) + 4B_1(R; \text{IR}) + 7B_2(R; \text{IR})$$

$$C_2 : 13A(R, p; \text{IR}) + 11B(R; \text{IR})$$

$$C_1 : 24A(R, p; \text{IR})$$

ラマン, 赤外の交互禁制が成立する対称は D_{3d} と C_{2h} であるが, 測定されたスペクトルが示すように (図 1, 表 1), CH₃-X-X-CH₃ の振動スペクトルは交互禁制を示すと同時に, 非常に簡単に C_{2h} には該当しないと思われる。また D_{3d} 構造を持つ関連化合物⁷⁻¹⁰⁾ のスペクトル

Table 1 Symmetry species, selection rules and frequency assignments of CH₃-X-X-CH₃ (X=O, S, Se, Te)

D_{3d}	Form of Vibration	CH ₃ -O-O-CH ₃		CH ₃ -S-S-CH ₃		CH ₃ -Se-Se-CH ₃		CH ₃ -Te-Te-CH ₃	
		Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
A_{1g}	$\nu_s \text{CH}_3'$	(p)2925s	—	(p)2913vs	—	(p)2923vs	—	?	—
	$\delta_s \text{CH}_3'$	(p)1185m	—	(p)1308w	—	(p)1268s	—	(p)1210s ^{#2)}	—
	$\nu_s \text{C-X}$	(p) 782vs	—	(p) 688vs	—	(p) 578vs	—	(p) 513m ^{#2)}	—
	$\nu_s \text{X-X}$	(p) 465vs	—	(p) 507vs	—	(p) 288vs	—	(p) 195w ^{#2)}	—
A_{1u}	Torsion	450 ^{#1)}	—	272 ^{#1)}	—	278 ^{#1)}	—	—	—
A_{2u}	$\nu_s \text{CH}_3''$	—	()2972vs	—	()2936vs	—	()2940vs	—	()2920vs
	$\delta_s \text{CH}_3''$	—	()1427m	—	()1310m	—	()1270vs	—	()1206vs
	$\nu_{as} \text{C-X-X(X)-C}$	—	()1034vs	—	() 957m	—	() 894vs	—	() 824vs
E_g	$\nu_{as} \text{CH}_3$	(d)2995m	—	(d)2982m	—	(d)3003m	—	?	—
	$\delta_{as} \text{CH}_3$	(d)1455s	—	(d)1417m	—	(d)1420m	—	?	—
	$\rho_r \text{CH}_3$	(d)1020m	—	(p) 947m ^{#3)}	—	(p)898m ^{#3)}	—	?	—
	$\delta \text{C-X-X(X)-C}$	() 230vw	—	() 238s	—	(d) 178m	—	() 150vvw	—
E_u	$\nu_{as} \text{CH}_3$	—	(⊥)3008vs	—	(⊥)3008m	—	()3011s	—	()3007m
	$\delta_{as} \text{CH}_3$	—	(⊥)1478vs	—	(⊥)1432m	—	()1430vs	—	()1405s
	$\rho_r \text{CH}_3$	—	(⊥)1156s	—	(⊥) 695w	—	() 580m	—	() 507s
	$\delta \text{C-X-X(X)-C}$	—	() 327w	—	() 260vw	—	() 286m	—	() 170w
$2 \times \delta_{as} \text{CH}_3$		(p)2805s	()2818s	(p)2852m	()2844m	(p)2810m	()2888m	?	()2795m

#1) This band seems to appear due to violation of selection rules caused by molecular distortions in the liquid.

#2) The frequencies of CH₃-Te-Te-CH₃ are cited from the literature⁶⁾, but the frequencies for A_{1g} bands are measured by the present authors. See the foot-note^{#2)} in the text.

#3) This band should be depolarized. A clear account is not given of this violation of selection rules.

() means that this band is not given a detail of band contour. The $\nu_s \text{CH}_3'$ and $\delta_s \text{CH}_3'$ mean the vibration in phase, and the $\nu_s \text{CH}_3''$ and $\delta_s \text{CH}_3''$, out of phase.

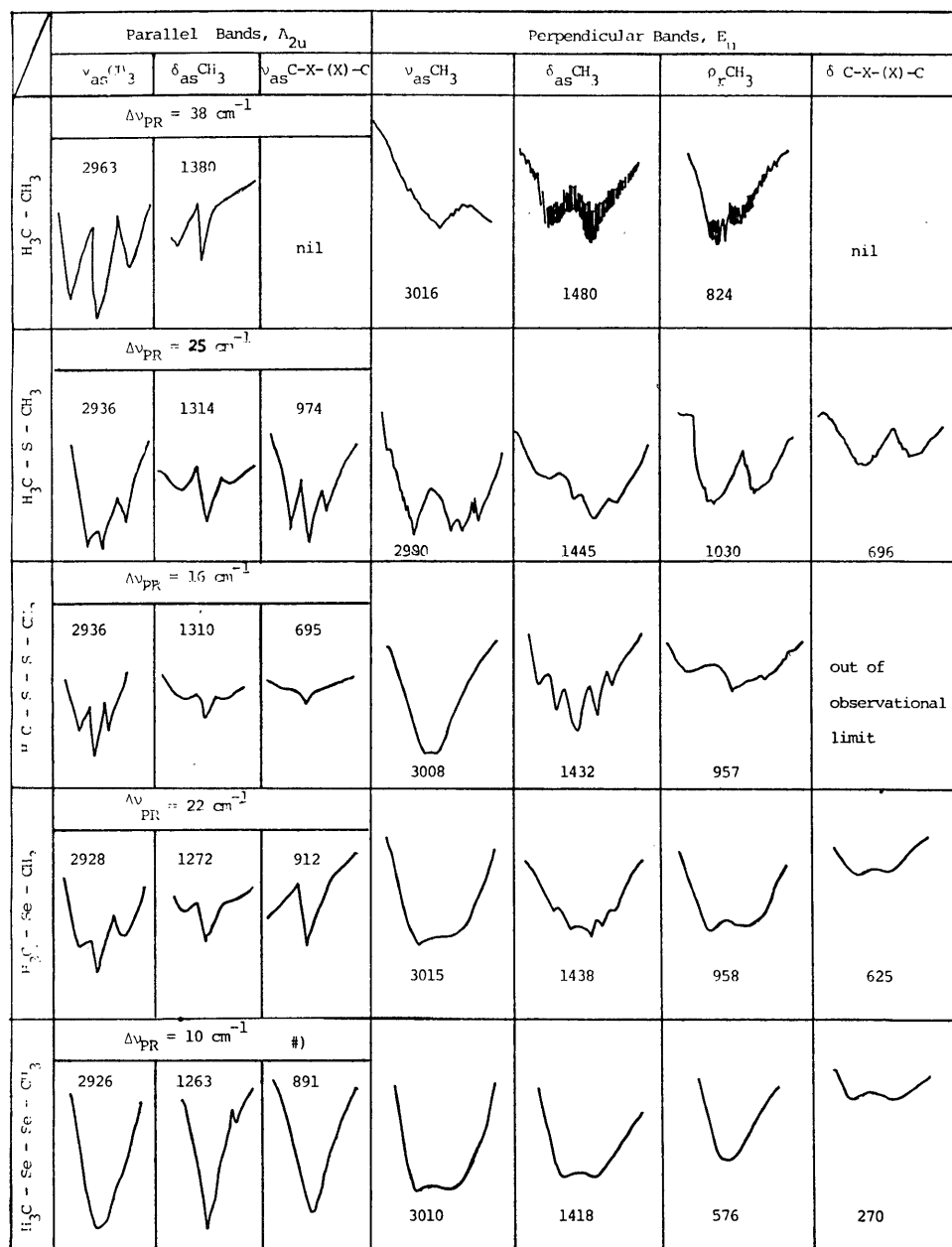


Fig. 2 Band shapes of infrared parallel and perpendicular bands and P-R separations of parallel bands of H_3C-CH_3 , $H_3C-X-CH_3$ and $H_3C-X-X-CH_3$ ($X=S, Se$)

#) The P-R separation are obtained from Table II of the reference-(5). The reference-(5) does not give a detail of spectrum and so these are band contours obtained with CS_2 solution.

ルにも似ている。図2に示すように、平行タイプ赤外バンド (A_{2u} species) は PQR 枝から成り立っていて、 $P-R$ 間隔はそれぞれ分子固有の値を持っている。一方垂直タイプ赤外バンド (E_u species) は Q 枝集合体より成っている。しかしこれ等回転-振動構造は CH_3-CH_3 の

ような慣性能率の小さい分子では、垂直タイプバンドの強、弱、弱が交互に現われることまで認められるが、CH₃-X-X-CH₃ のように慣性能率の大きい分子では、単に包絡線が認められるのみである。いずれにしてもこれ等回転-振動スペクトルが現われることは、分子が3重回転軸を持つことの有力な証拠である¹⁴⁾。CH₃-X-X-CH₃ のX原子の原子量の増大と共にP-R間隔は狭くなっている。

メチル基の振動………表1に示すように帰属した。 $\delta_{as}CH_3$ (E_u) は 1450cm^{-1} 付近に現われるが、このバンドは1つの基準振動バンド($\delta_{as}CH_3(E_u)$) であるにもかかわらず、図2に示されるように、複数の基準振動と見做されることがしばしばある*5)。 2850cm^{-1} 付近の平行赤外バンドは基準振動とも見えるが、これは $\sim 2950\text{cm}^{-1}$ バンドと Fermi doublet¹⁵⁾ を形成しているところの $\delta_{as}CH_3$ ($\sim 1450\text{cm}^{-1}$) の倍音である。

骨格振動………CH₃-X-X-CH₃ のスペクトルは CH₃-X-CH₃ のものと非常によく似ているが、 $\nu_s X-X$ は後者には現われないところから、ラマンの $465, 507, 288$ および 195cm^{-1} バンドを $\nu_s X-X$ に帰属できる。 $\nu_s C-X$, $\nu_s X-X$, $\nu_{sa} C-X-X-C$ あるいは $\delta C-X-X-C$ など何れもXの原子量の増加と共に振動数が減少している。その外 polarization state, 平行タイプバンドか垂直タイプバンドかなどを考慮して表1のように帰属した。振れ振動(A_{1u}) は D_{3d} ではラマン、赤外共に不活性であるが、液体における分子間の相互作用により、現われたものであろう。

4. 結 論

振動スペクトルから CH₃-X-X-CH₃ の構造は D_{3d} であることが分ったが、理論的にも ns と np_z の二方性混成により直線形の -X- を生ずることは説明できる¹⁶⁾。更に Cl₃Si-O-SiCl₃¹⁷⁾, F₃Si-O-SiCl₃¹⁸⁾, Z-O-H (Z=K, Rb, Cs)^{19-22,*6)} が直線形の -O- を持つことが示されており、また直線形 -S-, -Se-, -Te- の例もある^{9,23-25)}。また図2に示すところの平行バンドの PQR 枝の出現は3重回転軸の存在を示すものである^{26,27)}。

本研究に使用したレーザ・ラマン分光光度計は文部省科学研究費補助金によるものである。当局に厚く感謝するものである。

References

- 1) H. Gerding and R. Westrick, *Rec. trav. chim.*, **61**, 412(1942)
- 2) D. W. Scott, H. L. Finke, M. E. Gross, G. B. Guthrie and H. M. Huffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2424(1950)
- 3) K. G. Allum, J. A. Creighton, J. H. S. Green, G. J. Ninhoff and L. J. S. Prince, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 927(1968)
- 4) I. F. Trotter and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 481(1946)
- 5) W. H. Green and A. B. Harvey, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3586(1968)
- 6) C. W. Sink and A. B. Harvey, *J. Mol. Struct.*, **4**, 203(1969)

*5) 文献⁶⁾では 1450cm^{-1} 付近のバンドを、複数の基準振動の重なったものであると見做しているのは、まさにこの例である。

*6) ガス状態の Z-O-H はイオン化合物でなく分子である。

- 7) B. L. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.*, **7**, 555(1939)
- 8) R. C. Lord, D. W. Mayo, H. E. Optiz and J. S. Peake, *Spectrochim. Acta*, **12**, 147(1958)
- 9) K. Hamada and H. Morishita, *Sci. Bull. Fac. Educ. Nagasaki Univ.*, **26**, 49(1975)
- 10) J. Romanko, T. Feldman and H. L. Welsch, *Cand. J. Phys.*, **33**, 588(1955)
- 11) R. H. Wiley, *U. S. A. Patent* 2,357,298
- 12) M. L. Bird and F. Challenger, *J. Chem. Soc.*, 570(1942)
- 13) M. T. Chen and J. W. George, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 401(1968)
- 14) M. Davies "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure" Elsevier Co. New York (1963) p.153
- 15) A. Adel and E. F. Barker, *Phys. Rev.*, **45**, 277(1934)
- 16) W. J. Moore, "Physical Chemistry" Prentice-Hall Inc., N. J. (1962) p.537
- 17) J. R. Durig and K. L. Hellams, *Inorg. Chem.*, **8**, 944(1969)
- 18)-1 K. Hamada, *J. Phys. Soc. Japan*, **36**, 617(1974)
- 2 K. Hamada, *J. Fluorine Chem.*, **7**, 385(1976)
- 19) D. R. Lide, Jr. and R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4768(1967)
- 20) C. Matsumura and D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.*, **50**, 71(1969)
- 21) D. R. Lide, Jr. and C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3080(1969)
- 22) E. P. Person and M. B. Trueblood, *J. Chem. Phys.*, **58**, 826(1973)
- 23) D. P. Stevenson and V. Schomaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1267(1940)
- 24) J. D. McCullough and G. Hamburger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 803(1941)
- 25) G. D. Christfferson, R. A. Sparks and J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, **11**, 782(1958)
- 26) R. A. Kovar and G. L. Morgan, *Inorg. Chem.*, **8**, 1099(1969)
- 27) G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Co., Inc. New York, N. Y., 1945, p. 414